

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-291607

(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.Cl. C01B 13/32
C01G 19/00
C01G 23/00
C01G 25/00
C01G 27/00

(21)Application number : 06-083353

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.1994

(72)Inventor : OKABE KAZUMI

(54) PRODUCTION OF CERAMIC POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain ceramic powder having small particle diameters and a high specific surface area, being readily sintered and uniformly dispersed and having a complex perovskite structure free from composition deviation.

CONSTITUTION: In producing ceramic powder having a perovskite structure of the general formula ABO_3 type (with the proviso that A is an alkaline earth metal and is at least one or more of Ba, Sr, Mg and Ca; B is a tetravalent element of the titanium group and is at least one or more of Ti, Zr, Sn and Hf), a solution of an alkaline earth metal hydroxide is reacted with at least one of a hydroxide and an oxide sols of a tetravalent element of the titanium group in an amount equimolar with the alkaline earth element in a container by heating while stirring a grinding medium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-291607

(43)公開日 平成7年(1995)11月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 13/32				
C 0 1 G 19/00	A			
23/00	C			
25/00				
27/00				

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-83353	(71)出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22)出願日	平成6年(1994)4月21日	(72)発明者	岡部 参省 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内

(54)【発明の名称】 セラミックス粉体の製造方法

(57)【要約】

【目的】粒径が小さく比表面積が大きくて易焼結性であって、均一に分散して組成ずれがない複合ペロブスカイト構造を有するセラミックス粉体の製造方法を提供する。

【構成】一般式 ABO_3 型(但し、Aはアルカリ土類金属元素でBa, Sr, Mg, Caのうちの少なくとも1種類以上、Bは4価のチタン族元素でTi, Zr, Sn, Hfのうちの少なくとも1種類以上)のペロブスカイト構造のセラミックス粉体の製造において、アルカリ土類金属の水酸化物の溶液と、このアルカリ土類金属と等モル量の4価のチタン族元素の水酸化物あるいは酸化物ゾルのうちの少なくとも1種類とを、容器内で粉碎メディアを攪拌させながら加熱して反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 ABO_3 型（但し、A はアルカリ土類金属元素で Ba, Sr, Mg, Ca のうちの少なくとも 1 種類以上、B は 4 価のチタン族元素で Ti, Zr, Sn, Hf のうちの少なくとも 1 種類以上）のペロブスカイト構造のセラミックス粉体の製造において、アルカリ土類金属の水酸化物の溶液と、該アルカリ土類金属と等モル量の 4 価のチタン族元素の水酸化物あるいは酸化物ゾルのうちの少なくとも 1 種類とを、容器内で粉碎メディアを攪拌させながら加熱して反応させることを特徴とするセラミックス粉体の製造方法。

【請求項 2】 4 価のチタン族元素の水酸化物は、該 4 価のチタン族元素の水溶性の無機化合物を苛性アルカリと反応させたもの、4 価のチタン族元素の酸化物ゾルは、該 4 価のチタン族元素の水溶性の無機化合物を加水分解させたものおよび該 4 価のチタン族元素の有機金属化合物を加水分解させたもののうち少なくとも 1 種類、であることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス粉体の製造方法。

【請求項 3】 密閉容器内で 60～95℃の温度に加熱して反応させることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス粉体の製造方法。

【請求項 4】 苛性アルカリあるいは有機アミン化合物のうちの少なくとも 1 種類を、4 価のチタン族元素 1 モルに対して 1～4 モル添加して反応させることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス粉体の製造方法。

【請求項 5】 反応終了後、炭酸イオンおよび分散剤を添加することを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 ABO_3 型のペロブスカイト構造のセラミックス粉体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の ABO_3 型構造を有する複合ペロブスカイト化合物粉体の製造方法としては、次のような種々の方法が提案されている。

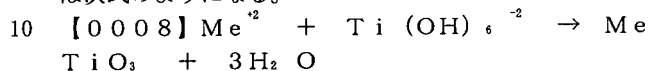
【0003】 (a) 複合ペロブスカイト化合物を構成する元素の炭酸塩あるいは酸化物粉体を混合した後、この混合粉体を 1000℃以上の温度で仮焼して目的の複合ペロブスカイト化合物を得る方法。

【0004】 (b) 蓚酸塩と複合ペロブスカイト化合物を構成する元素の金属イオンを反応させて複合分子化合物前駆体を生成した後、この複合分子化合物前駆体を仮焼して目的の複合ペロブスカイト化合物を得る方法。

【0005】 (c) カテコールと複合ペロブスカイト化合物を構成する元素の金属イオンを反応させて複合分子化合物前駆体を生成した後、この複合分子化合物前駆体を仮焼して目的の複合ペロブスカイト化合物を得る方法。

【0006】 (d) 複合ペロブスカイト化合物を構成する元素のアルコキシドを用いたゾルゲル反応による複合ペロブスカイト化合物を得る方法。

【0007】 (e) 複合ペロブスカイト化合物を構成するアルカリ土類金属の水酸化物と 4 価のチタン族元素の水酸化物あるいは酸化物ゾルを、高温・高圧・密閉下で水熱反応させて目的の複合ペロブスカイト化合物を得る方法。例えば、4 価のチタン族元素が Ti の場合の反応は次式のようになる。



（但し、 Me^{+2} ：アルカリ土類金属イオン）

なお、本製造方法においては、4 価のチタン族元素の水酸化物あるいは酸化物ゾルのモル量に比べて過剰のモル量のアルカリ土類金属の水酸化物を添加して $Ti(OH)_6^{-2}$ 錯体を形成させて、この $Ti(OH)_6^{-2}$ 錯体とアルカリ土類金属イオンとを反応させて反応収率を上げている。そして反応終了後、余剰のアルカリ土類金属イオンを純水で洗浄して除去する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記製造方法それぞれにおいて、以下に示すような問題点を有していた。

【0010】 (a) の製造方法においては、複合ペロブスカイト化合物を構成する元素の酸化物あるいは炭酸塩の粉体を混合するため、分子レベルで均一に分散させることが不可能であった。また、混合粉体を 1000℃以上の高温で仮焼を行なって得た凝集体を剪断力の大きな粉碎装置を用いて粉碎処理する必要があり、このときに粉碎装置の内壁あるいはメディアの磨耗物が不純物として複合ペロブスカイト化合物に混入した。

30

【0011】 (b) の製造方法においては、蓚酸塩との反応により得られた複合分子化合物前駆体を高温で仮焼を行なった後の凝集体を、(a) と同様に、剪断力の大きな粉碎装置を用いて粉碎処理する必要があり、このときに粉碎装置の内壁あるいはメディアの磨耗物が不純物として複合ペロブスカイト化合物に混入した。また、複合ペロブスカイトの A サイトを構成する元素間で、蓚酸塩を形成する最適 pH が互いに異なる場合があり、このようにときには目的の構成比率と異なる複合分子化合物前駆体が形成されることがあった。さらに、得られた複合分子化合物前駆体の水への溶解を抑えるため、大量のエチルアルコール等の有機溶剤を添加する必要があり、これにより濾過廃液中の BOD が高くなった。

【0012】 (c) の製造方法においても、カテコールとの反応により得られた複合分子化合物前駆体を高温で仮焼を行なった後の凝集体を、(a) と同様に、剪断力の大きな粉碎装置を用いて粉碎処理する必要があり、このときに粉碎装置の内壁あるいはメディアの磨耗物が不純物として複合ペロブスカイト化合物に混入した。

50

【0013】(d)の製造方法においては、Tiのアルコキシド例えばTi(OC₃H₇)₄は比較的安価であるが、複合ペロブスカイト化合物を構成する他の元素のアルコキシドは非常に高価であって量産使用には適さなかった。また、アルカリ土類金属イオンのアルコキシドは一般的な有機溶剤に対して溶解度が小さく、複合ペロブスカイト化合物を高濃度化して生産効率を上げることが不可能であった。また、雰囲気コントロール可能な特別な反応装置を必要とし、反応装置自体が高価なものとなった。

【0014】(e)の製造方法においては、高压に十分耐える反応装置が必要のため設備費が高価となった。

【0015】また、反応終了後に余剰のアルカリ土類金属イオンを洗浄除去するとき、この余剰のアルカリ土類金属イオンの一部が空気中の炭酸ガスと反応して難溶性の炭酸塩となり、反応で得た複合ペロブスカイト化合物粉体中に残る。このため、この炭酸塩を除去するために弱い酸で処理すると、アルカリ土類金属の炭酸塩と共に複合ペロブスカイト化合物粉体の一部も溶解して、目的のモル比よりずれた複合ペロブスカイト化合物粉体とな

った。

【0016】そこで、本発明の目的は、上記問題点を解決して、粒径が小さく比表面積が大きくて易焼結性であって、均一に分散して組成ずれがない複合ペロブスカイト構造を有するセラミックス粉体の製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のセラミックス粉体の製造方法は、一般式A B O₃型(但し、Aはアルカリ土類金属元素でBa, S r, M g, C aのうちの少なくとも1種類以上、Bは4

価のチタン族元素でT i, Z r, S n, H fのうちの少なくとも1種類以上)のペロブスカイト構造のセラミックス粉体の製造において、アルカリ土類金属の水酸化物の溶液と、該アルカリ土類金属と等モル量の4価のチタン族元素の水酸化物あるいは酸化物ゾルのうちの少なくとも1種類とを、容器内で粉碎メディアを攪拌させながら加熱して反応させることを特徴とする。

【0018】また、4価のチタン族元素の水酸化物は、該4価のチタン族元素の水溶性の無機化合物を苛性アルカリと反応させたもの、4価のチタン族元素の酸化物ゾルは、該4価のチタン族元素の水溶性の無機化合物を加水分解させたものおよび該4価のチタン族元素の有機金属化合物を加水分解させたもののうち少なくとも1種類、であることを特徴とする。

【0019】さらに、密閉容器内で60~95℃の温度に加熱して反応させることを特徴とする。

【0020】また、苛性アルカリあるいは有機アミン化合物のうちの少なくとも1種類を、4価のチタン族元素1モルに対して1~4モル添加して反応させることを特

徴とする。

【0021】そして、反応終了後、炭酸イオンおよび分散剤を添加することを特徴とする。

【0022】

【作用】本発明においては、等モル量のアルカリ土類金属の水酸化物と4価のチタン族元素の水酸化物あるいは酸化物ゾルのうちの少なくとも1種類とを反応させる。したがって、従来の水熱反応の場合のように、余剰のアルカリ土類金属元素を洗浄により除去してモル比の調整を行なう必要性がない。

【0023】また、本発明では、粉碎メディアを攪拌させながら反応させる。したがって、メディア同志の衝突により衝突面に発生する剪断エネルギーによるメカノケミカル作用で反応効率がアップする。さらに、本発明の方法で生成する複合ペロブスカイト化合物粉体は結晶性の酸化物であるので、非晶質の水酸化物ほど凝集性は強くないものの同様に凝集する傾向を示すが、粉碎メディアの攪拌および分散剤の添加によりこの凝集を防ぐことができる。

【0024】さらに、60~95℃の温度で反応させるため、反応容器内の圧力は1atm以上になることはない。したがって、水熱反応を利用する製造方法の場合のように高耐圧の反応容器を必要とせず、反応装置が安価となる。

【0025】また、密閉状態で空気中の炭酸ガスとの接触を絶って反応させることにより、アルカリ土類金属元素の不溶性炭酸塩の生成を防ぐことができる。

【0026】また、本発明においては、アルカリ土類金属元素の水酸化物の代わりに、苛性アルカリあるいは有機アミン化合物を添加して、Ti(OH)₄錯体を形成させる。したがって、反応終了後に有毒元素のBa²⁺を回収して処理する必要がある。また、添加する苛性アルカリや有機アミン化合物は安価なため、複合ペロブスカイト化合物粉体の製造コストの低減化が図れる。

【0027】さらに、本発明の方法で生成する複合ペロブスカイト化合物の粉体は微細なため、幾分かは溶解してアルカリ土類金属元素イオンが溶出する。この溶出したアルカリ土類金属元素イオンに炭酸イオンを反応させて不溶性のアルカリ土類金属炭酸塩を生成させることで、得られた複合ペロブスカイト化合物のモル比のずれを防止することができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明のセラミックス粉体の製造方法について、その実施例を説明する。

【0029】まず、TiのアルコキシドであるTi(OC₃H₇)₄の1.0モルをイソプロピルアルコール(以下、IPAと称す)溶液中に溶解してアルコキシドの1.0モル/L希釈溶液を調整した。次に、Ti量が0.1モルになるようにこのアルコキシド希釈溶液を分取してビーカーに移した。その後、分取したアルコキシ

ド希釈溶液にIPAを加えて約200ccとし、ホットプレート上で45～55℃に加温しながら10%の純水を含むIPA溶液180ccをゆっくりと添加して加水分解させた。加水分解後、アンモニア水を加えてpHを9に調整してTiの酸化物ゾルを作製した。

【0030】同様に、ZrのアルコキシドであるZr(OC₄H₉)₄を出発原料として、Zrの酸化物ゾルを作製した。

【0031】また、TiおよびZrが各0.05モル量になるようにそれぞれのアルコキシド希釈溶液を分取してビーカーに移した。その後、分取したアルコキシド希釈溶液にIPAを加えて約200ccとし、ホットプレート上で45～55℃に加温しながら10%の純粋を含むIPA溶液180ccをゆっくりと添加して加水分解させた。加水分解後、アンモニア水を加えてpHを9に調節してTi・Zrの複合酸化物ゾルを作製した。

*

*【0032】次に、表1に示す組成比率となるように、上記4種のチタン族元素の酸化物ゾル、アルカリ土類金属元素の水酸化物、NaOHと純水500cc、直径2mmのPSZ玉石500ccをウレタンを内貼した内容積2000ccの反応容器に投入した。その後、PSZを高速攪拌するためのインペラ付き密閉蓋を反応容器にセットし、この反応容器をオイルバス内に固定してPSZを高速攪拌しながら85℃で3時間反応させた。

【0033】反応終了後、生成した複合ペロブスカイト化合物に対してNa₂CO₃を2モル%、EDTAを0.01wt%添加して30分間低速で攪拌した。その後、反応容器をオイルバスより取り出し室温まで冷却した後、反応生成物を回収し純粋で洗浄してNa⁺を除去して複合ペロブスカイト化合物粉体を得た。

【0034】

* 【表1】

試料 No.	Ba(OH) ₂ (モル)	Sr(OH) ₂ (モル)	Ti酸化物ゾル (モル)	Zr酸化物ゾル (モル)	NaOH (モル)
1	1.000	0	1.000	0	1.500
2	0.700	0.300	1.000	0	1.500
3	1.000	0	0.500	0.500	1.500

【0035】次に、得られた複合ペロブスカイト化合物のX線回折(XRD)分析、比表面積(SS)測定、モル比の化学分析を行なった。その結果を表2に示す。また、試料No. 2の複合ペロブスカイト化合物を透過分※

※析電子顕微鏡を用いて3μmスポット径で10箇所ランダムにモル比分析を行なった。その結果を表3に示す。

【0036】

【表2】

試料 No.	XRD分析結果	SS分析結果 (m ² /g)	モル比化学分析結果 Ba/(Ti+Zr)
1	BaTiO ₃ の単相	40	0.999
2	(BaSr)TiO ₃ の単相	38	0.998
3	Ba(TiZr)O ₃ の単相	41	1.001

【0037】

★ ★ 【表3】

分析箇所	透過分析電子顕微鏡によるモル比分析結果		
	Ba	Sr	Ti
1	0.700	0.299	1.001
2	0.698	0.300	0.998
3	0.706	0.294	1.000
4	0.695	0.305	1.000
5	0.700	0.297	0.997
6	0.699	0.297	1.004
7	0.694	0.305	0.999
8	0.704	0.299	1.003
9	0.694	0.301	0.995
10	0.708	0.295	1.003
仕込み量	0.700	0.300	1.000

【0038】表2に示す通り、XRD分析の結果、本発明の製造方法で得た試料No. 1～3の複合ペロブスカイトは、それぞれBaTiO₃、(BaSr)TiO₃およびBa(TiZr)O₃の立方晶の単相になっている。またSS測定の結果、試料No. 1～3の粉体は約

50

40m²/gと、従来の炭酸塩あるいは酸化物粉体の仮焼、粉碎により得られた粉体の10倍以上の比表面積を有し、本発明の方法で得られる複合ペロブスカイト化合物は非常に微細な粉体であることを示している。なお、SSの値から換算した粒径は3nmであり、XRDの回

折幅から計算した結晶粒径の4 nmとほぼ一致しており、一次粒子イコール結晶粒子になっている。また、電子顕微鏡観察の結果によると、数nmの一次粒子が集まって0.1~0.3 μmの二次粒子となっていることが判明している。さらに、試料No. 1~3の複合ペロブスカイト化合物粉体のモル比を化学分析したところ、分析誤差範囲内で仕込み量通りの化合物が得られている。

【0039】また、表3に示す通り、試料No. 2の複合ペロブスカイト化合物粉体を透過分析電子顕微鏡により3 μmのスポット径で10箇所ランダムに分析した結果も、仕込み量に近いモル比になっている。

【0040】以上の結果より、本発明のセラミックス粉体の製造方法により、仕込み通りの組成比で均一に分散し、かつ比表面積が大きくて表面活性の高い複合ペロブスカイト粉体が得られている。

【0041】なお、上記実施例においては、4価のチタン族元素の有機金属化合物であるTi(OC₃H₇)₄、あるいはZr(OC₃H₇)₄、を加水分解して得られた酸化物ゾルをアルカリ土類金属の水酸化物と反応させているが、本発明はこれのみに限定されるものではない。即ち、4価のチタン族元素の水溶性の無機化合物を苛性アルカリと反応させて得た水酸化物または加水分解させた酸化物ゾル、または4価のチタン族元素のアルコキシド等の有機金属化合物を加水分解させた酸化物ゾルのうちの少なくとも1種類を適宜アルカリ土類金属の水酸化物と反応させることができる。

【0042】そして、4価のチタン族元素の水溶性の無機化合物としては、塩化物、オキシ塩化物、硝酸塩、硫酸塩等を用いることができる。また、4価のチタン族の有機金属化合物としては、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシド、チタンエトキシド、ジブトキシージトリエタノールアミナトチタン、ジブトキシ(2-ヒドロキシエチルアミノエトキシ)チタン等のアルコキシドや

その他のTi有機化合物を用いることができる。また、Ti以外の他の4価のチタン族元素についてもTiアルコキシド等のTi有機化合物の場合と同様である。

【0043】また、上記実施例においては、NaOHを添加してTi(OH)₃錯体を形成させているが、本発明はこれのみに限定されるものではない。即ち、NaOH以外にKOH、LiOH等の苛性アルカリやNH₄OH、あるいはメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン等の脂肪族アミン、o-, m-, p-トルイジン、N, N-ジメチルベンジルアミン等の芳香族アミンを適宜用いることができる。

【0044】また、上記実施例においては、反応終了後Na₂CO₃を添加して微量ながらも溶解する複合ペロブスカイト化合物を沈殿させているが、本発明はこれのみに限定されるものではない。即ち、Na₂CO₃以外に、K₂CO₃、Li₂CO₃、(NH₄)₂CO₃等の炭酸塩を適宜用いることができる。

【0045】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のセラミックス粉体の製造方法は、等モル量のアルカリ土類金属の水酸化物と4価のチタン族元素の水酸化物あるいは酸化物ゾルのうちの少なくとも1種類とを粉碎メディアを攪拌しながら反応させて、反応と同時に生成物を粉碎するものである。したがって、粒径が小さく比表面積が大きくて易焼結性であって、均一に分散して組成されない複合ペロブスカイト構造を有するセラミックス粉体を得ることができる。

【0046】また、密閉容器内で60~95℃の温度で反応させるため、反応容器内の圧力は1 atm以上になることはなく、水熱反応を利用する製造方法の場合のように高耐圧の反応容器を必要とせず、反応装置が安価となる。